

02.09.98

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1997年 9月 2日

RECT 27 OCT 1998

WIPO

出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第237103号

出 願 人  
Applicant(s):

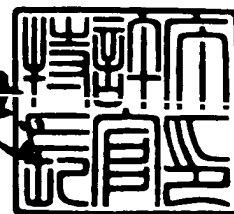
セイコーエプソン株式会社

PRIOR DOCUMENT

1998年10月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3080296

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0S59050

【提出日】 平成 9年 9月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/10  
G02F 1/00

【発明の名称】 正孔注入層用組成物、その製造方法と有機EL素子の製造方法および有機EL素子

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 関 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 木口 浩史

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代表者】 安川 英昭

【代理人】

【識別番号】 100093388

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【連絡先】 3348-8531内線2610-2615

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】正孔注入層用組成物、その製造方法と有機EL素子の製造方法および有機EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機EL素子に用いられる正孔注入層用組成物において、導電性化合物と溶媒を含み、前記正孔注入層をパターンニングする際に用いるインクジェットヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角が $30^{\circ}$ から $170^{\circ}$ 、粘度が1 cpから20 cp、表面張力が20 dyneから70 dyneの範囲をとることを特徴とする正孔注入層用組成物。

【請求項2】前記組成物中には湿潤剤としてグリセリンが含まれている請求項1に記載の正孔注入層用組成物。

【請求項3】前記導電性化合物が前記極性溶媒として水、または水とメタノールあるいはエトキシエタノールとの混合物溶媒に分散した状態で存在する請求項1に記載の正孔注入層用組成物。

【請求項4】超音波処理とその後のろ過工程を有することを特徴とする請求項1に記載の正孔注入層用組成物の製造方法。

【請求項5】請求項1ないし3のいずれか一項に記載の正孔注入層用組成物をインクジェット方式によりパターン成膜することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項6】前記正孔注入層用組成物を用いたインクジェット方式によるパターン成膜後、乾燥処理により正孔注入層を形成する工程を有することを特徴とする請求項5に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項7】前記正孔注入層用組成物を用い、請求項6に記載の方法によって形成される正孔注入層を有する有機EL素子。

【請求項8】前記正孔注入層の膜厚が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項7記載の有機EL素子。

【請求項9】前記正孔注入層の膜抵抗値が $0.5 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ から $5 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求項7に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

ディスプレイ、表示光源などに用いられる電氣的発光素子である有機EL素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

蛍光性有機化合物を含む固体薄膜を電極で挟み、電荷を印加すると、注入された正孔と電子が膜中を移動し再結合が起こる。この再結合の際、生成される蛍光分子の励起子の基底状態への緩和にともなって放出される蛍光を利用した素子が有機EL素子である。

【0003】

しかし、発光層のみからなる単層型構造素子では、発光効率が低く、発光層と電極間界面の密着性が悪いため、陽極と発光層間に密着性の良い正孔注入層を設けた二層構造型素子が提案されている。積層構造を採用することは、発光、注入／輸送といった機能を別種の化合物に分担させることができ、各層に用いる材料の最適設計が可能になるという利点を持つ。

【0004】

これまで二層積層型有機EL素子の正孔注入層化合物としては、ポルフィリンなどの導電性高分子（U.S. Patent 4356429、4720432）、アニリンやピリジンおよびそれらの誘導体低分子（特開平 3-34382）、あるいはカーボン層用いた正孔注入層（特開平 8-31573）などがこれまでに提供されている。これらの化合物を用いた正孔注入層形成には、真空蒸着やスパッタによる成膜法が一般的である。

【0005】

一方、発光層形成においては、蛍光性有機化合物の真空蒸着による成膜法に加え、蛍光性有機化合物を含む溶液のスピンコートによる湿式成膜法もとられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、真空蒸着やスパッタによる成膜法はバッチ処理であり長時間を有するため効率が悪い。スピコートによる成膜法の場合は、湿式のため材料の最適化ができるといった利点があるが、材料の浪費による非効率性および均質で欠陥の無い有機薄膜を得ることが困難であるといった大きな問題が挙げられる。薄膜の不均一性、不安定性は非発光部分（ダークスポット）生成の原因となり、耐久性を低下させる。更に、効率のよい正孔注入あるいはバッファ層として用いられる材料には導電性を有するものがあり、それは同一基板上設けられた電極間での漏電を引き起こし、素子品質を低下させる。特に、マトリックス状のパターンニングが必要とされるディスプレイ開発においては、上記のべた成膜法では、バンク越しに正孔注入層が成膜されてしまい隣の画素間での漏電が問題となる。よって、正孔注入層形成においては高精度のパターンニング成膜技術が必要となる。

【0007】

そこで、本発明は、正孔注入層の成膜法としてインクジェット法を用いて、インクジェット法に最適な液体組成物を用いることにより成膜性を向上し、更に該組成物をインクジェット法によりパターンニング成膜して、簡便、低コストかつ電極間における漏電のない高精細素子の可能な二層積層型有機EL素子の製造方法およびこの方法で作製した有機EL素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

これらの課題は下記（１）～（９）の本発明によって達成される。

【0009】

（１）有機EL素子に用いられる正孔注入層用組成物において、導電性化合物と溶媒を含み、前記正孔注入層をパターンニングする際に用いるインクジェットヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角が $30^{\circ}$ から $170^{\circ}$ 、粘度が1 cpから20 cp、表面張力が20 dyneから70 dyneの範囲をとることを特徴とする。上記液体組成物がこれらの特性を満足することにより該組成物のインクジェット方式による吐出が可能となる。

【0010】

(2) 前記組成物中には湿潤剤としてグリセリンが含まれていることを特徴とする。グリセリンを含むことにより、インクジェット方式による吐出性が向上する。  
(3) 前記導電性化合物が前記極性溶媒として水、または水とメタノールあるいはエトキシエタノールとの混合溶媒に分散した状態で存在することを特徴とする。上記極性溶媒を含む場合に前記導電性化合物の分散性および成膜性が良い。  
(4) 正孔注入層用組成物の製造方法において超音波処理とその後のろ過工程を有することを特徴とする。上記工程によれば、導電性化合物の分散性が増し、成膜性の良い正孔注入層を得ることができる。

【0011】

(5) 有機EL素子の製造方法において、(1)ないし(3)のいずれかに記載の正孔注入層用組成物をインクジェット方式によりパターン成膜することを特徴とする。正孔注入層の簡便、低コストかつ電極間における漏電のない高精度パターンニングが可能。

【0012】

(6) 有機EL素子の製造方法において、前記正孔注入層用組成物を用いたインクジェット方式によるパターン成膜後、乾燥処理により正孔注入層を形成する工程を有することを特徴とする。簡便、低コストで、電極間における漏電のない高精度にパターンニングされた成膜性の良い正孔注入層の形成が可能。

【0013】

(7) 正孔注入層を有する有機EL素子が前記正孔注入層用組成物を用い、(6)記載の方法によって形成されることを特徴とする。簡便、低コストで製造され、電極間における漏電のない高精度にパターンニングされた成膜性の良い正孔注入層を有する有機EL素子となり得る。

【0014】

(8) (6)において正孔注入層の膜厚が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。発光効率の優れた有機EL素子を提供することができる。

【0015】

(9) (6)において正孔注入層の膜抵抗値が $0.5 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$ から $5 \times 10^9 \Omega/\text{m}^2$

<sup>2</sup>であることを特徴とする。発光効率の優れた有機EL素子を提供することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の正孔注入層用組成物、その製造方法と有機EL素子の製造方法および有機EL素子について以下、具体的実施例について説明する。

本発明の正孔注入層用組成物は、主として正孔注入層を形成する導電性化合物、分散溶媒、湿潤剤を含むインクジェット方式によるパターン成膜に用いられる正孔注入層用組成物である。

【0017】

正孔注入層を形成する導電性高分子は陽電極よりイオン化ポテンシャルが低い化合物が望ましい。ITOを陽電極として用いた場合、銅フタロシアニン等のポルフィリン化合物が挙げられる。

【0018】

なお、その他の添加剤、被膜安定化材料を添加してもよく、例えば、粘度調製剤、老化防止剤、pH調製剤、防腐剤、樹脂エマルジョン、レベリング剤等を用いることができる。

【0019】

インクジェット方式による有機EL素子の製造法とは、前記組成物を吐出液としてヘッドから吐出させて、正孔注入層を画素毎にパターンニング成膜する手法である。

【0020】

表1～10に示す組成物1～10を製造し、以下の実施例の試料として用いた。



【0021】

【表1】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
湿潤剤	グリセリン	5

【0022】

【表2】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	メタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0023】

【表3】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	エトキシエタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0024】

【表4】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	メタノール	70
湿潤剤	グリセリン	5

【0025】

【表5】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	N,N-メチルホルムアミド	70
湿潤剤	グリセリン	5

【0026】

【表6】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	75
湿潤剤	-	0

【0027】

【表7】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
	メタノール	5
湿潤剤	-	0

【0028】

【表8】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	70
	エトキシエタノール	5
湿潤剤	-	0

【0029】

【表9】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	ブトキシエタノール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0030】

【表10】

	組成	含有量 (wt%)
正孔注入層成分	銅フタロシアニン (10wt%) (スチレンアクリル樹脂分散液)	25
極性溶媒	水	65
	イソプロピルアルコール	5
湿潤剤	グリセリン	5

【0031】

(実施例1)

表1～5に示す組成物1～5のインクジェット用ノズル面構成材料に対する接触角、粘度および表面張力を測定し、それらの吐出性を評価した。吐出評価はインクジェットプリント装置（エプソン製MJ-500C）を用いて行った。なお、粘度は25℃での測定値である。これらの結果を表11に示す。

【0032】

【表11】

組成物	接触角 [°]	粘度 [cp]	表面張力 [dyne]	吐出性
1	135	3.8	62.8	○
2	91	3.6	40.8	○
3	62	3.1	39.8	◎
4	22	0.8	23.1	×
5	175	0.9	81	×

【0033】

インク組成物は、以下のような特性を有するものである。

【0034】

インク組成物はインクジェット用のヘッドに設けられた前記インク組成物を吐

出するノズルを構成する材料に対する接触角が $30^{\circ}$ から $170^{\circ}$ であり、 $35^{\circ}$ から $65^{\circ}$ であることが好ましい。組成物がこの範囲の接触角を持つことによって、インク組成物の飛行曲がり制御をすることができ、精密なパターンニングが可能となる。すなわち、この接触角が $30^{\circ}$ 未満である場合、インク組成物のノズル面構成材料に対する濡れ性が増大するため、インク組成物を吐出する際、インク組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、インク組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、また飛行曲がり頻度も高くなる。また、 $170^{\circ}$ を超えると、インク組成物とノズル孔の相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

## 【0035】

また、前記インク組成物の粘度は1 cpから20 cpであって、2 cpから4 cpであることが好ましい。インク組成物の粘度が1 cp未満である場合、正孔注入層を形成する導電性高分子含有量が過小となり、成膜性が悪くなる。20 cpを超える場合、ノズル孔からインク組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔を大きくする等の装置の仕様を変更しない限り、パターンニングが困難となる。更に粘度が大きい場合、インク組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰まり頻度が高くなる。

## 【0036】

また、前記インク組成物の表面張力が20 dyneから70 dyneであって、25 dyneから40 dyneであることが好ましい。この範囲の表面張力にすることにより、上述した接触角の場合と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低く抑えることができる。表面張力が20 dyne未満であると、インク組成物のノズル面構成材料に対する濡れ性が増大するため、上記接触角の場合と同様、飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。また、70 dyneを超えるとノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0037】

また、本発明の正孔注入層用インク組成物は、上述した接触角、粘度および表面張力について上記の数値範囲を満足するものである。これによって、インクジェット方式により適した組成物とすることができる。

【0038】

(実施例2)

表1～3および6～8に示す組成物1～3および6～8のインクジェット用ノズル面構成材料に対する接触角、粘度および表面張力を測定し、それらの吐出性を評価した。なお、粘度は25℃での測定値である。吐出評価はインクジェットプリント装置（エプソン製MJ-500C）を用いて行った。これらの結果を表12に示す。

【0039】

【表12】

組成物	接触角 [°]	粘度 [cp]	表面張力 [dyne]	吐出性
1	135	3.8	62.8	○
2	91	3.6	40.8	○
3	62	3.1	39.8	◎
6	118	1.1	71	×
7	28	0.8	68.8	×
8	27	0.9	69.2	×

【0040】

インク組成物中に湿潤剤が含まれていることが好ましい。これによりインク組成物がインクジェットノズル口で乾燥・凝固することを有効に防止することができる。かかる湿潤剤としては、例えば、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコール類が挙げられるが、グリセリンが好ましい。

【0041】

(実施例3)

表1～3および9、10に示す組成物1～3および9、10を製造し、超音波処理前後の正孔注入層形成化合物（銅フタロシアニン）の粒度分布を測定した。更に超音波処理後ろ過工程を経た上記正孔注入層用組成物を用い、インクジェット方式パターニングにより形成された正孔注入層の成膜性を評価した。これらの結果を表13に示す。超音波処理の効果は $1\mu\text{m}$ 以下の粒度分布の割合で示した。なお、スチレンアクリル樹脂分散液での粒径は $1\mu\text{m}$ 以上である。

【0042】

【表13】

組成物	1 $\mu\text{m}$ 粒径の割合 [%]		成膜性
	超音波処理前	超音波処理後	
1	4.8	46.8	○
2	2.8	31.4	○
3	4.2	43.5	◎
9	2.5	18.5	×
10	3.9	18.2	×

【0043】

導電性化合物の分散極性溶媒としては、水または水とメタノールあるいはエトキシエタノールとの混合溶媒であることが好ましく、これらの溶媒を用いた場合、成膜性も良い。さらに前記分散液を4時間超音波処理することで分散性を上げることができる。超音波処理分散液をさらにろ過することによって、より均一な正孔注入層膜を得る。

【0044】

(実施例4)

表1～3に示す組成物1～3を用いて、以下に示す手順でインクジェット方式による正孔注入層のパターニング成膜を行った。

【0045】

図1(a)に示すように、ガラス基板102上にITO透明画素電極101をフ

オトリソグラフィーにより、 $100\mu\text{m}$ ピッチ、 $0.1\mu\text{m}$ 厚のパターンを形成した。

#### 【0046】

次に図1(b)に示すように、ITO透明画素電極間を埋め、インク垂れ防止壁（バンク）を兼ねた非感光性ポリイミド103をフォトリソグラフィーにより形成した。非感光性ポリイミドは幅 $20\mu\text{m}$ 、厚さ $2.0\mu\text{m}$ とした。

#### 【0047】

更に、図1(c)に示すように、インクジェットプリント装置（エプソン製MJ-500C）104のヘッド105から前記正孔注入層用インク組成物（図中106）1、2、3を吐出し、正孔注入層107をパターンニング成膜した。パターン成膜後、 $200^{\circ}\text{C}$ 10分の乾燥処理により正孔注入層を形成した。バンク越しの塗布は見られず、高精度の正孔注入層パターンが得られた。

#### 【0048】

吐出回数を変えた時の正孔注入層の膜厚、シート抵抗を測定し、成膜性を評価した。これらの結果を表14に示す。

#### 【0049】

【表14】

組成物	吐出回数	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	抵抗 [ $\Omega/\text{m}^2$ ]	成膜性	発光輝度 [ $\text{cd}/\text{m}^2$ ]
1	1	0.05	$5 \times 10^9$	○	2,000
	3	0.14	$1.7 \times 10^9$	○	1,900
	5	0.26	$0.9 \times 10^9$	×	1,600
2	1	0.03	$0.7 \times 10^9$	◎	2,000
	3	0.1	$0.2 \times 10^9$	×	1,500
	5	0.14	$0.1 \times 10^9$	×	1,500
3	1	0.02	$0.5 \times 10^9$	◎	2,000
	3	0.06	$0.2 \times 10^9$	○	1,800
	5	0.1	$0.1 \times 10^9$	×	1,400



【0050】

さらに、緑色発光層用インク組成物を製造し、図1(d)に示すインクジェット方式により発光層組成物108を吐出し、発光層109をパターンニング成膜した。最後に図1(e)に示す陰電極110を蒸着し有機EL素子を形成した。表14に示すような均一な発光が確認された。

【0051】

正孔注入層の膜厚が $0.05\ \mu\text{m}$ 以下であり、膜抵抗値が $0.5 \times 10^9\ \Omega/\text{m}^2$ から $5 \times 10^9\ \Omega/\text{m}^2$ である場合、発光特性が良い。

【0052】

かかるインクジェット方式パターンニングによれば、微細パターンニングを簡便に短時間かつ低コストで実現できる。よって、べた成膜法では解決することのできなかった正孔注入層自身による漏電の心配はない。また、吐出量あるいは吐出回数増減により膜厚の制御が容易にできるため、それによって薄膜設計の最適化が可能となる。

【0053】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明は正孔注入層を液体組成物から形成することにより材料、膜の最適設計を可能にし、さらに該液体組成物をインク化することにより、インクジェット方式による正孔注入層の高精度パターンニングを可能にした。

【0054】

インクジェット方式パターンニングは、簡便でかつ低コストな正孔注入層形成を提供する技術である。

【0055】

さらに、インクジェット方式パターンニングによる赤色、緑色、青色の3原色発光層形成とを組み合わせることにより、発光特性の優れたフルカラーディスプレイの開発が可能となる。

【図面の簡単な説明】

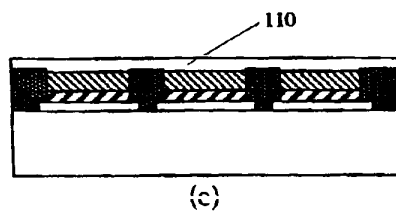
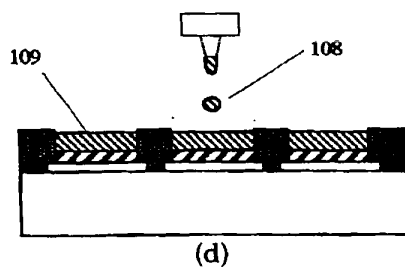
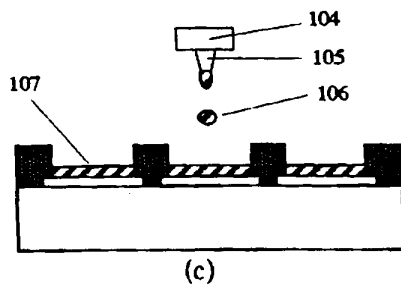
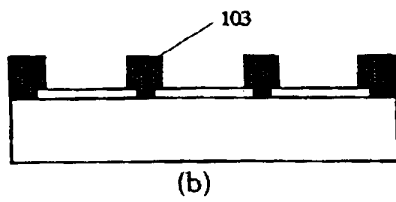
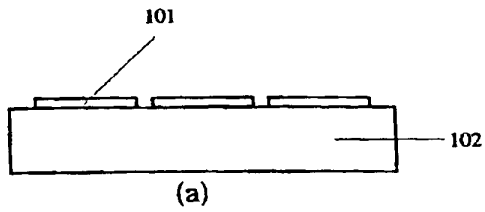
【図1】本発明の有機薄膜EL素子製造方法の工程を示す断面図。

【符号の説明】

- 101 透明画素電極
- 102 ガラス基板
- 103 ポリイミドバンク
- 104 インクジェットプリント装置
- 105 インクジェットヘッド
- 106 正孔注入層用組成物
- 107 正孔注入層
- 108 有機発光層用組成物
- 109 有機発光層
- 110 対向（陰）電極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】正孔注入層材料を制御しやすい液体組成物にすることにより成膜性を向上し、更に該組成物をインク化し、インクジェット方式によるパターンニング製膜を行うことにより、簡便、低コストかつ漏電を防ぐ高精度パターンニングを可能とする正孔注入層組成物および正孔注入層を有する二層積層型有機薄膜EL素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】正孔注入層形成用導電性高分子を少なくとも一種の極性溶媒に分散させ、超音波処理とろ過工程により均一な微小粒径分散液を得る。さらに湿潤剤を加え、前記液体組成物をインク化する。図1(c)に示すようにインクジェットプリント装置104のヘッド105から正孔注入層用インク組成物106を吐出し、正孔注入層107をパターンニング成膜する。

【選択図】図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093388

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2-4-1 セイコーエプソン株式会社 特許室

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名又は名称】 須澤 修

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
氏 名 セイコーエプソン株式会社